

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
 PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
 Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
 18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
 WO 03/076492 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 65/26,
 C10L 1/18

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl,
 Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02411

(22) Internationales Anmeldedatum:
 10. März 2003 (10.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
 102 10 596.0 11. März 2002 (11.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
 von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
 67056_Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STÖSSER, Michael
 [DE/DE]; Ulmenweg 9, 67141 Neuhofen (DE). BOHRES,
 Edward [DE/DE]; Grünerstrasse 3, 67061 Ludwigshafen
 (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Im Nonnen-
 garten 60, 67098 Bad Dürkheim (DE). SAGER, Wilfried
 [DE/DE]; Eisenbahnstrasse 78, 67112 Mutterstadt (DE).
 WALTER, Marc [FR/DE]; Hans-Holbein-Strasse 5d,
 67227 Frankenthal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
 AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
 CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
 GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
 KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
 MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
 SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
 UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
 GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
 eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
 TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
 DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
 PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
 CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
 Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
 Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
 der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYETHERS AND THEIR USE AS CARRIER OILS

(54) Bezeichnung: POLYETHER UND DEREN VERWENDUNG ALS TRÄGERÖLE

(57) Abstract: The invention relates to polymers that can be obtained from 1-butene oxide and from an alcohol while using a double metal cyanide compound as a catalyst, whereby the polyether has a quantity of unsaturated constituents equal to 6 or more mol %. The invention also relates to a method for producing a polyether of this type, and to the use of the inventive polyether as a carrier oil or in a carrier oil formulation, particularly in additive packets for gasolines. The invention additionally relates to carrier oil formulations such as fuels containing an inventive polyether.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polyether, erhältlich aus 1-Butenoxid und einem Alkohol unter Verwendung einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator, wobei der Gehalt des Polyethers an ungesättigten Komponenten 6 oder mehr Mol-% beträgt, ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Polyethers sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polyethers als Trägeröl oder in einer Trägerölformulierung, insbesondere in Additivpaketen für Otto-Kraftstoffe, und darüber hinaus auch Trägerölformulierungen sowie Kraftstoffe umfassend einen erfindungsgemäßen Polyether.



WO 03/076492 A1

Polyether und deren Verwendung als Trägeröle

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyether, erhältlich aus 1-Butenoxid und einem Alkohol unter Verwendung einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator, wobei der Gehalt an ungesättigten Komponenten 6 oder mehr Mol-% beträgt, ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Polyethers und die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polyethers als Trägeröl oder in einer Trägerölformulierung, insbesondere in Additivpaketen für Otto-Kraftstoffe, sowie Trägerölformulierungen und Kraftstoffe, umfassend einen erfindungsgemäßen Polyether.

15

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Herstellungsverfahren für Polyether bekannt. Polyether auf Basis von 1-Butenoxid werden konventionell durch basische Katalyse, beispielsweise unter Verwendung von Kaliumhydroxid, mit langkettigen Fettalkoholen als Starter zu monofunktionellen Polyethern umgesetzt. Diese monofunktionellen Polyether können als Trägeröle für Benzinadditive verwendet werden. Diese mittels basischer Katalyse hergestellten Polyether weisen einen gewissen Grad an ungesättigten Verbindungen, in der Regel zwischen 0,5 und weniger als 6 Mol-%, auf.

25

Wie beispielsweise in der WO 98/44022 beschrieben, ging man bisher davon aus, dass die bei der basisch katalysierten Polymerisation entstehenden Nebenprodukte, insbesondere Polyole und ungesättigte Komponenten, einen negativen Einfluss auf die Performance der erhaltenen Produkte haben. In der WO 98/44022 wird offenbart, dass mittels Doppelmetallcyanid-Katalyse hergestellte Polyether mit

- 2 -

einem Anteil von weniger als 6 Mol-% an ungesättigten Verbindungen deutlich verbesserte Eigenschaften als Benzinadditive aufweisen.

Ausgehend von diesem Stand der Technik lag eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, weitere, kostengünstige lipophile Polyether auf Basis von 1-Butenoxid zur Verfügung zu stellen, die beispielsweise als Benzinadditive verwendet werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Polyether, erhältlich aus 1-Butenoxid und einem Alkohol unter Verwendung einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator, wobei der Gehalt der Polyether an ungesättigten Komponenten 6 oder mehr Mol-% beträgt.

Überraschenderweise zeigen gerade 1-Butenoxid-Polyether mit einem höheren Gehalt an ungesättigten Verbindungen, die mittels Doppelmetallcyanid-Katalyse erhalten wurden, sehr gute Eigenschaften als Trägeröle. Die lipophilen 1-Butenoxid-Polyether, die einen erhöhten Anteil an ungesättigten Verbindungen aufwiesen, wurden auf ihre Verwendbarkeit als Trägeröl für Kraftstoffadditive untersucht. Es wurde dabei festgestellt, dass entgegen der Lehre der WO 98/44022 diese lipophilen 1-Butenoxid-Polyether mit einem erhöhten Grad an ungesättigten Komponenten keinerlei Performanceeinbußen gegenüber klassisch hergestellten Trägerölen auf 1-Butenoxid-Basis mit einem geringeren Anteil an ungesättigten Komponenten aufwiesen.

Besonders vorteilhaft sind erfindungsgemäß Polyether mit einem Gehalt an ungesättigten Komponenten von 7 Mol-% bis 50 Mol-%, beispielsweise von 8 Mol-% bis 30 Mol-%, insbesondere von 9 Mol-% bis 15 Mol-%.

In bevorzugten Ausführungsformen betrifft die vorliegende Erfindung daher Polyether mit einem Gehalt an ungesättigten Komponenten von 7 Mol-% bis 50 Mol-%, Polyether mit einem Gehalt an ungesättigten Komponenten von 8 Mol-%

- 3 -

bis 30 Mol-% oder Polyether mit einem Gehalt an ungesättigten Komponenten von 9 Mol-% bis 15 Mol-%.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyether können beispielsweise Alkohole mit 2 bis 24 C-Atomen eingesetzt werden, insbesondere Alkohole mit 5 bis 15 oder beispielsweise mit 8 bis 13 C-Atomen.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform auch Polyether, bei deren Herstellung der verwendete Alkohol ein Alkohol mit 2 bis 24 C-Atomen ist.

Der zur Herstellung eingesetzte Alkohol ist im Rahmen der Erfindung vorteilhafterweise ein monofunktionaler Alkohol. Daher betrifft die Erfindung in einer weiteren Ausführungsform Polyether, bei deren Herstellung der verwendete Alkohol ein monofunktionaler Alkohol ist.

Erfindungsgemäß geeignete Alkohole sind beispielsweise Octanol, Nonanol, Dekanol, Undekanol, Dodekanol, Tridekanol, Tetradekanol, Pentadekanol, iso-Octanol, iso-Nonanol, iso-Dekanol, iso-Undekanol, iso-Dodekanol, iso-Tridekanol, iso-Tetradekanol, iso-Pentadekanol, bevorzugt iso-Dekanol, 2-Propylheptanol, Tridekanol, iso-Tridekanol oder Gemische aus C13- bis C15-Alkoholen.

Die erfindungsgemäßen Polyether weisen beispielsweise eine Viskosität bei 40 °C von 20 bis 330 mm²/sec auf, insbesondere von 30 bis 300 mm²/sec. Der Sauerstoffgehalt der Polyether kann erfindungsgemäß variieren, liegt jedoch bei mindestens 15,5 %, insbesondere 16,5 %.

Damit betrifft die Erfindung in einer weiteren Ausführungsform Polyether, wobei mindestens eine der folgenden Eigenschaften (A) oder (B) erfüllt ist:

- 4 -

- (A) der Polyether weist eine Viskosität bei 40°C von 20 bis 330 mm²/s auf;
- (B) der Polyether weist einen Sauerstoffgehalt von mindestens 15,5 % auf.

5

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polyethers mit einem Gehalt an ungesättigten Komponenten von 6 oder mehr Mol-%, bei dem 1-Butenoxid und ein Alkohol in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator miteinander zur Reaktion gebracht werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise in einer Batch-Fahrweise erfolgen, es ist erfindungsgemäß jedoch ebenso möglich, dass das Verfahren semi-kontinuierlich oder kontinuierlich geführt wird.

15

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden 1-Butenoxid und ein Alkohol miteinander umgesetzt. Erfindungsgemäß wird für das Verfahren ein monofunktionaler Alkohol 2 bis 24 C-Atomen eingesetzt. Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren, bei dem der eingesetzte Alkohol ein monofunktionaler Alkohol mit 2 bis 24 C-Atomen ist.

20

Erfindungsgemäß werden der Alkohol und 1-Butenoxid in einem Mol-Verhältnis von mindestens 1 : 3 bis maximal 1 : 100, beispielsweise von 1 : 5 bis 1 : 80, insbesondere von 1 : 10 bis 1 : 50 miteinander umgesetzt.

25

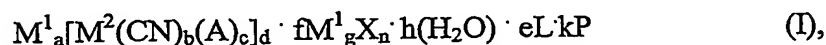
Als Katalysator wird beim erfindungsgemäßen Verfahren eine Doppelmetallcyanid-Verbindung eingesetzt.

30

Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/16775 und der DE 10117273.7 beschrieben. Erfindungsgemäß werden insbe-

- 5 -

sondere Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt:



5

in der

- 10 - M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,
- 15 - M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,
- 20 - A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- 25 - L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridinstickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
- 30 - k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und

- 6 -

- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der
5 Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochenen oder ganze
Zahl größer 0 oder 0 ist,
- 10 - f, k, h und m unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze
Zahl größer 0 oder 0 sind.

Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbona-
te, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Polyacryla-
15 mid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-
maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvi-
nylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-
vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon,
Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkyle-
20 nimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymere, Hydroxyethylcellulo-
se, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gal-
lensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Al-
kohole und Glycoside.

25 Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k
gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen bevorzugt. Im
Fall, dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch sub-
stantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

30 Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausfüh-
rungsformen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel

- 7 -

(I), bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

- 5 Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist k gleich null, optional ist e auch gleich null und X ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner bevorzugt sind Doppelmetallcyanid-
- 10 Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und plättchenförmig sind.

Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen

15 organischen Liganden L als auch einen organischen Zusatzstoff P enthalten können. Anschließend werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff zugegeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird zunächst eine inaktive Doppelmetallcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Doppelmetallcyanidphase überführt, wie in der PCT/EP01/01893 beschrieben.

20

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind f , e und k ungleich Null. Dabei handelt es sich um Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im allgemeinen in Mengen

25 von 0,5 bis 30 Gew.%) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80 Gew.%) enthalten wie in der WO 98/06312 beschrieben. Die Katalysatoren können entweder unter starkem Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden (US 5,158,922).

- 8 -

Insbesondere als Katalysator geeignet sind für das erfindungsgemäße Verfahren Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders geeignet ist beispielsweise Berliner Blau.

- 5 Erfindungsgemäß bevorzugt werden kristalline DMC-Verbindungen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine kristalline DMC-Verbindung vom Zn-Co-Typ als Katalysator verwendet, der als weitere Metallsalzkomponente Zinkacetat enthält. Derartige Verbindungen kristallisieren in monokliner Struktur und weisen einen plättchenförmigen Habitus auf. Derartige Verbindungen werden
10 beispielsweise in der WO 00/74845 oder der PCT/EP01/01893 beschrieben.

- Für das erfindungsgemäße Verfahren als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen können prinzipiell auf alle dem Fachmann bekannten Arten hergestellt werden. Beispielsweise können die DMC-Verbindungen durch direkte Fällung, „incipient wetness“-Methode, durch Herstellung einer Precursor-Phase und
15 anschließende Umkristallisation hergestellt werden.

- Die DMC-Verbindungen können für das erfindungsgemäße Verfahren als Pulver, Paste oder Suspension eingesetzt werden oder zu einem Formkörper verformt werden, in Formkörpern, Schäume oder ähnliches eingebracht werden oder auf
20 Formkörper, Schäume oder ähnliches aufgebracht werden.

- Erfindungsgemäß wird Doppelmetallcyanid-Verbindung in einer Menge von 5 ppm bis 5000 ppm, beispielsweise von 100 ppm bis 1000 ppm, insbesondere von
25 20 ppm bis 500 ppm, bezogen auf das Endmengengerüst, eingesetzt.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren, bei dem die Doppelmetallcyanid-Verbindung in einer Menge von 5 ppm bis 5000 ppm, bezogen auf das Endmengengerüst, eingesetzt wird.

Es ist erfindungsgemäß beispielsweise möglich, das Verfahren in Batch-Fahrweise, in Semi-Batch-Fahrweise oder kontinuierlich durchzuführen. Beispielsweise kann zunächst eine konventionelle Vakuumentwässerung des Starter/DMC-Gemisches erfolgen. Anschließend kann das Vakuum mittels Stickstoff
5 gebrochen werden und unter erhöhtem Druck von etwa 1 bar bis etwa 2 bar die Dosierung des Epoxids erfolgen. Erfindungsgemäß ist es jedoch auch möglich, dass das Vakuum nicht vollständig aufgehoben wird und der Reaktorinnendruck bei Start der Epoxidierung kleiner als 1 bar ist.

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polyethers als Trägeröl oder in einer Trägerölformulierung, insbesondere in einem Additivpaket für Otto-Kraftstoffe.

Unter einer Trägerölformulierung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung
15 eine Zusammensetzung enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes Trägeröl verstanden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem Trägeröl eine Substanz verstanden, die beispielsweise in einem Additivpaket für Otto-Kraftstoffe eingesetzt wird, und dabei die Aufgabe hat, die Ventilklebe-Neigung eines weiteren Zusatzstoffs der Trägerölformulierung, beispielsweise eines Deter-
20 gents, zu unterdrücken und/oder die Eigenschaften eines Additivpaketes in Bezug auf die Reinhaltung des Einlasssystems und der Einlassventile zu verbessern.

Unter einem Additivpaket für Otto-Kraftstoffe wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Zusammensetzung verstanden, die Otto-Kraftstoffen zugesetzt
25 werden kann, um ein verbessertes Eigenschaftsprofil des Otto-Kraftstoffs zu erreichen. Erfindungsgemäß enthält ein Additivpaket für Otto-Kraftstoffe mindestens ein erfindungsgemäßes Trägeröl oder eine erfindungsgemäße Trägerölformulierung.

- 30 Erfindungsgemäß können die Trägerölformulierungen, insbesondere die Additivpakete für Otto-Kraftstoffe, neben einem Trägeröl beispielsweise auch die folgen-

- 10 -

den Zusatzstoffe enthalten: mindestens ein Detergent, mindestens ein Lösungsmittel, mindestens ein Korrosionsschutzmittel, mindestens einen Demulgator, mindestens einen Schmierfähigkeitsverbesserer, mindestens einen Leitfähigkeitsverbesserer, mindestens einen Farb- oder Markierstoff.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kommen als Detergents insbesondere für Additivpaketen für Otto-Kraftstoffe prinzipiell beispielsweise folgende Verbindungen in Frage: Polyisobutenamin (PIBA) hergestellt über Hydroformylierung von Polyisobuten und anschließender hydrierender Aminierung; PIBA hergestellt
10 über Nitrierung von Polyisobuten und anschließender hydrierender Aminierung; PIBA hergestellt über Epoxidierung von Polyisobuten und anschließender hydrierender Aminierung; PIBA hergestellt über Alkylierung von Phenol (Kresol) mit Polyisobuten und anschließender Mannich-Synthese mit Mono- und/oder Polyaminen; PIBA hergestellt über Chlorierung von Polyisobuten und anschließender
15 Umsetzung mit Mono- und/oder Polyaminen; oder Polyisobutensuccinimid hergestellt über Maleinierung von Polyisobuten und anschließender Imidierung mit Mono- und/oder Polyaminen.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher
20 die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polyethers oder eines nach einem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Polyethers als Trägeröl sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polyethers oder eines nach einem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Polyethers in einer Trägerölformulierung, insbesondere in einem Additivpaket für Otto-Kraftstoffe.

25

Die erfindungsgemäßen Trägeröle, Trägerölformulierungen und Additivpakete für Otto-Kraftstoffe haben beispielsweise den Vorteil, dass sie durch die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyether verwendeten DMC-Verbindungen besonders kostengünstig hergestellt werden können.

30

- 11 -

Erfindungsgemäß können die Trägerölformulierungen, insbesondere die Additivpakete für Otto-Kraftstoffe, einen Gehalt an mindestens einem Detergent von mindestens 10% auf. Vorzugsweise werden als Detergents für die erfindungsgemäßen Additivpakete für Otto-Kraftstoffe Polyisobutenamin oder Mannich PIBA eingesetzt. Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polyethers oder eines nach einem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Polyethers in einer Trägerölformulierung, insbesondere in einem Additivpaket für Otto-Kraftstoffe, wobei die Trägerölformulierung bzw. das Additivpaket für Otto-Kraftstoffe, einen Gehalt an mindestens einem Detergent, vorzugsweise Polyisobutenamin oder Mannich PIBA, von mindestens 10 % aufweist. Prinzipiell können die erfindungsgemäßen Trägerölformulierungen, insbesondere die erfindungsgemäßen Additivpakete, auch Gemische aus einem oder mehr der genannten Detergents enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Trägerölformulierungen, insbesondere Additivpakete für Otto-Kraftstoffe selbst, die einen erfindungsgemäßen Polyether umfassen, sowie einen Kraftstoff, der einen erfindungsgemäßen Polyether oder eine erfindungsgemäße Trägerölformulierung, insbesondere ein erfindungsgemäßes Additivpaket für Otto-Kraftstoffe umfasst. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Trägerölformulierung, die ein Additivpaket für Otto-Kraftstoffe ist. Eine erfindungsgemäße Trägerölformulierung oder ein erfindungsgemäßes Additivpaket für Otto-Kraftstoffe kann einem Kraftstoff beispielsweise in Mengen von 100 bis 2000 mg/kg Kraftstoff zugesetzt werden.

25

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

BEISPIELE

Katalysator-Synthese:

- 5 In einem Rührkessel mit einem Volumen von 30 l, ausgestattet mit einer Schrägplattturbine, Tauchrohr für die Dosierung, pH-Elektrode, Leitfähigkeitsmesszelle und Streulichtsonde wurden 16500 g wässrige Hexacyanocobaltsäure (Cobalt-Gehalt: 9 g/l Cobalt) vorgelegt und unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurden unter Rühren mit einer Rührleistung von 0,5 W/l 9695,1 g wässrige
10 Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zink-Gehalt: 2,6 Gew.-%), welche auf ebenfalls 50 °C temperiert war, innerhalb von 45 Minuten zugegeben.

Anschließend wurden 354 g Pluronic PE 6200 (BASF AG) zugegeben. Der Ansatz wurde auf 55 °C erhitzt und für 1,5 Stunden bei dieser Temperatur weitergerührt. Dann wurden 3370 g wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zink-Gehalt:
15 2,6 Gew.-%) bei 50 °C innerhalb 5 Minuten zudosiert. Die Rührenergie wurde dabei auf 1 W/l erhöht. Die Suspension wurde bei einer Temperatur von 55 °C und einer Rührleistung von 1,0 W/l so lange nachgerührt, bis der pH-Wert von 4,15 auf 3,09 gefallen war und konstant bleibt. Die so erhaltene Fällsuspension
20 wurde abfiltriert und mit 10 l Wasser gewaschen. Der feuchte Filterkuchen wurde bei 50 °C unter Vakuum getrocknet. Es wurde ein kristalliner Festkörper erhalten. Das Röntgendiffraktogramm des erhaltenen Feststoffs ließ sich monoklin indizieren, der Teilchenhabitus war plättchenförmig.

25

1. Synthese von Tridekanol N + 22 1-Butenoxid (KOH-katalysiert, Vergleichsbeispiel):

In einem 2 l Rührreaktor wurde 150 g (0,75 mol) Tridekanol N und 2,7 g KOH
30 vorgelegt. Es wurde dreimal mit Stickstoff gespült und anschließend eine Druckprüfung durchgeführt. Der Reaktor wurde auf ca. 10 bis 20 mbar evakuiert. Unter

- 13 -

Vakuum wurde auf 100 °C erhitzt und 2 Stunden bei 100 °C entwässert. Das Vakuum wurde mit Stickstoff gebrochen. Es wurde auf 135 bis 140 °C erhitzt und bei dieser Temperatur zunächst 50 g 1-Butenoxid zudosiert. Nach Anspringen der Reaktion wurde innerhalb von ca. 13 Stunden bis zu einem maximalen Druck von 8 bar 1-Butenoxid zudosiert, wobei die Gesamtmenge an zudosiertem 1-Butenoxid 1188 g betrug. Anschließend wurde bei 140 °C bis zur Druckkonstanz nachgerührt, auf 80 °C abgekühlt, entspannt und 2 Stunden im Vakuum bei 10 bis 20 mbar entgast. Anschließend wurde der Reaktor entleert. Der Anteil an ungesättigten Komponenten betrug weniger als 1 Mol-%.

10

2. Synthese von Tridekanol N + 22 1-Butenoxid (DMC-katalysiert):

In einem 2 l Rührreaktor wurden 120 g (0,6 mol) Tridekanol N und 4,28 g DMC-Katalysator vorgelegt. Es wurde dreimal mit Stickstoff gespült und anschließend eine Druckprüfung durchgeführt. Der Reaktor wurde evakuiert (ca. 10 bis 20 mbar). Unter Vakuum wurde auf 120 °C erhitzt und für 1,5 Stunden bei 120 °C entwässert. Das Vakuum wurde mit Stickstoff gebrochen. Es wurde auf 140 °C erhitzt und bei dieser Temperatur bei einem Anfangsdruck von 0,9 bar zunächst 50 g 1-Butenoxid zudosiert. Nach Anspringen der Reaktion wurde innerhalb von 9,5 Stunden 1-Butenoxid zugegeben, wobei die Gesamtmenge an 1-Butenoxid 952 g betrug. Anschließend wurde bei 140 °C bis zur Druckkonstanz nachgerührt, auf 80 °C abgekühlt und 2 Stunden im Vakuum bei 10 bis 20 mbar entgast. Danach wurde der Reaktor entleert. Der Anteil an ungesättigten Komponenten des Reaktionsprodukts betrug 28,8 Mol-%, die kinematische Viskosität bei 40 °C lag bei 113,4 mm²/s.

25

Versuche 3 bis 7 wurden analog zu Versuch 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Versuch	Starter	Starter [g]	Epoxid	Epoxidmenge [g]	Katalysator	Kat.-Menge [ppm]	Temp. [°C]	ungesättigt [mol%]	Viskosität [mm ² /s]
1	Tridekanol	150	1-BO	1188	KOH	2000	140	< 1	150,00
2	Tridekanol	120	1-BO	952	DMC	200	140	28,8	113,37
3	Tridekanol	120	1-BO	949	DMC	200	55	21	128,89
4	Tridekanol	120	1-BO	952	DMC	25	135	28,1	112,81
5	Tridekanol	120	1-BO	955	DMC	300	170	27,1	103,23
6	Tridekanol	100	1-BO	792	DMC	200	135	14,1	144,00
7	Tridekanol	200	PO	845	DMC	25	135	4,2	56,47

Anwendungsbeispiele

5

An einem Modell-Additivpaket, enthaltend ein Detergent (PIBA hergestellt über Hydroformylierung von Polyisobuten und anschließender hydrierender Aminierung), ein Trägeröl (aus Versuch Nr. 1 bzw. Versuch Nr. 4) und ein Korrosionsschutzmittel wurden folgende Untersuchungen durchgeführt

10

- a) Emulsionstest nach DIN 51415
- b) Korrosionstest nach DIN 51585 (Methode A und B)
- c) Lagerstabilität bei -20 °C, 0 °C und + 35 °C
- d) Leistung bzgl. Einlassventilsauberkeit („IVD“ : Intake Valve Deposits) und Neigung zur Bildung von Brennraumablagerungen („TCD“. Total Chamber Deposits) im MB M 111 gemäss CEC F-20-A-98 (CEC: Coordinating European Council).

15

Die Untersuchungen wurden gemäss den angegebenen Normen durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 2 bis 5 dargestellt.

20

- 15 -

Tabelle 2: Emulsionstest nach DIN 51415 (Dosierung: 600 mg/kg in Otto-Kraftstoff gemäss DIN EN 228)

	Zeit [min]	Additivpaket auf Basis Trägeröl aus Versuch 1	Additivpaket auf Basis Trägeröl aus Versuch 4
pH 4	1	4 (4 mL Schaum)	4 (4mL Schaum)
	5	4 (1 mL Schaum)	3
	30	2	3
	60	1	1b
pH 7	1	3	3
	5	2	2
	30	1	1
	60	1	1
pH 9	1	3	2
	5	1b	1b
	30	1b	1b
	60	1	1

5

Tabelle 3: Korrosionstest nach DIN 51585 (Methode A und B) (Dosierung: 600 mg/kg in Kraftstoff gemäss DIN EN 228)

	bi-destilliertes Wasser	synthetisches Salzwasser
Blindwert	0	3
Additivpaket auf Basis Trägeröl aus Versuch 1	0	0
Additivpaket auf Basis Trägeröl aus Versuch 4	0	0

10

- 16 -

Tabelle 4: Lagerstabilität bei -20°C, 0°C und + 35°C

Zeit	Temperatur [°C]	Additivpaket auf Basis Trägeröl aus Versuch 1	Additivpaket auf Basis Trägeröl aus Versuch 4
Start	- 20	---	---
	0	---	---
	Raumtempera- tur (RT)	klar, einphasig	klar, einphasig
	35	---	---
1 Tag	- 20	klar, einphasig	klar, einphasig
	0	klar, einphasig	klar, einphasig
	RT	---	---
	35	klar, einphasig	klar, einphasig
1 Woche	- 20	klar, einphasig	klar, einphasig
	0	klar, einphasig	klar, einphasig
	RT	---	---
	35	klar, einphasig	klar, einphasig
2 Wochen	- 20	klar, einphasig	klar, einphasig
	0	klar, einphasig	klar, einphasig
	RT	---	---
	35	klar, einphasig	klar, einphasig
4 Wochen	- 20	klar, einphasig	klar, einphasig
	0	klar, einphasig	klar, einphasig
	RT	---	---
	35	klar, einphasig	klar, einphasig

Tabelle 5: Leistung bezüglich der Einlassventilsauberkeit ("IVD") und Neigung zur Bildung von Brennraumablagerungen ("TCD") im MB M 111 gemäss CEC F-20-A-98 (Dosierung: 275 mg/kg und 325 mg/kg Additivpaket in einem Otto-Kraftstoff gemäss DIN EN 228)

5

Wirkstoff	Dosierrate [mg/kg]	IVD [mg/V]	durchschnittliche IVD [mg/V]	TCD [mg/Zyl.]
Grundwert	0	329, 388, 273, 237, 244, 298, 474, 441	336	1479
Grundwert	0	348, 389, 217, 209, 236, 232, 537, 557	341	1458
Paket auf Basis Trägeröl aus Versuch 1	275	0, 0, 51, 20, 23, 44, 0, 13	19	1530
Paket auf Basis Trägeröl aus Versuch 4	275	23, 0, 58, 42, 45, 101, 0, 17	36	1417
Paket auf Basis Trägeröl aus Versuch 1	325	4, 0, 21, 0, 1, 34, 1, 4	8	1544
Paket auf Basis Trägeröl aus Versuch 4	325	0, 0, 6, 0, 0, 40, 0, 11	7	1494

Patentansprüche

1. Polyether, erhältlich aus 1-Butenoxid und einem Alkohol unter Verwendung einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an ungesättigten Komponenten 6 oder mehr Mol-% beträgt.
2. Polyether nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an ungesättigten Komponenten von 7 Mol-% bis 50 Mol-% beträgt.
3. Polyether nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Herstellung verwendete Alkohol ein Alkohol mit 2 bis 24 C-Atomen ist.
4. Polyether nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Herstellung verwendete Alkohol ein monofunktioneller Alkohol ist.
5. Polyether nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der folgenden Eigenschaften (A) oder (B) erfüllt ist:
 - (A) der Polyether weist eine Viskosität bei 40°C von 20 bis 330 mm²/s auf;
 - (B) der Polyether weist einen Sauerstoffgehalt von mindestens 15,5 % auf.
6. Verfahren zur Herstellung eines Polyethers gemäß Anspruch 1 mit einem Gehalt an ungesättigten Komponenten von 6 oder mehr Mol-%, dadurch gekennzeichnet, dass 1-Butenoxid und ein Alkohol in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator miteinander zur Reaktion gebracht werden.

7. Verwendung eines Polyethers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder eines Polyethers, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, als Trägeröl oder in einer Trägerölformulierung, die einen Gehalt an mindestens einem Detergent von mindestens 10% aufweisen und ein Additivpaket für Otto-Kraftstoffe sein kann.
8. Trägerölformulierung, umfassend mindestens einen Polyether gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder einen Polyether erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 6.
9. Trägerölformulierung nach Anspruch 8 dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerölformulierung ein Additivpaket für Otto-Kraftstoffe ist.
10. Kraftstoff, umfassend mindestens einen Polyether gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder einen Polyether, erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 6 oder eine Trägerölformulierung gemäß Anspruch 8 oder 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent Application No
PCT/EP 03/02411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/26 C10L1/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 374 461 A (BASF AG) 27 June 1990 (1990-06-27) claim 1 page 3, line 32, paragraph 55 examples 18-20; table 2	1-5, 7-10
A	WO 98 44022 A (ARCO CHEM TECH NL BV ; ARCO CHEM TECH (US)) 8 October 1998 (1998-10-08) cited in the application the whole document page 2, line 15, paragraph 25 page 3, line 7, paragraph 16 page 3, line 24	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents:**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 2003

Date of mailing of the international search report

13/05/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kositza, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02411

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0374461	A	27-06-1990	DE 3838918 A1	23-05-1990
			CA 2002675 A1	17-05-1990
			DE 58901419 D1	17-06-1992
			EP 0374461 A1	27-06-1990
			ES 2033067 T3	01-03-1993
			JP 2173194 A	04-07-1990
			JP 2803732 B2	24-09-1998
			US 5004478 A	02-04-1991
WO 9844022	A	08-10-1998	US 2003024154 A1	06-02-2003
			AU 7039298 A	22-10-1998
			BR 9808401 A	16-05-2000
			CN 1259151 T	05-07-2000
			WO 9844022 A1	08-10-1998
			EP 0971970 A1	19-01-2000
			JP 2001526709 T	18-12-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G65/26 C10L1/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C10L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 374 461 A (BASF AG) 27. Juni 1990 (1990-06-27) Anspruch 1 Seite 3, Zeile 32, Absatz 55 Beispiele 18-20; Tabelle 2 ---	1-5,7-10
A	WO 98 44022 A (ARCO CHEM TECH NL BV ;ARCO CHEM TECH (US)) 8. Oktober 1998 (1998-10-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Seite 2, Zeile 15, Absatz 25 Seite 3, Zeile 7, Absatz 16 Seite 3, Zeile 24 -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/05/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kositza, M

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02411

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0374461 A	27-06-1990	DE 3838918 A1	23-05-1990
		CA 2002675 A1	17-05-1990
		DE 58901419 D1	17-06-1992
		EP 0374461 A1	27-06-1990
		ES 2033067 T3	01-03-1993
		JP 2173194 A	04-07-1990
		JP 2803732 B2	24-09-1998
		US 5004478 A	02-04-1991
WO 9844022 A	08-10-1998	US 2003024154 A1	06-02-2003
		AU 7039298 A	22-10-1998
		BR 9808401 A	16-05-2000
		CN 1259151 T	05-07-2000
		WO 9844022 A1	08-10-1998
		EP 0971970 A1	19-01-2000
		JP 2001526709 T	18-12-2001